

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-036411

(43)Date of publication of application : 05.02.2002

(51)Int.Cl.

B32B 5/16
B05D 7/04
B05D 7/24
B32B 7/02
B32B 9/00
G02F 1/15
H01B 5/14
H01B 13/00

(21)Application number : 2000-391160

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 22.12.2000

(72)Inventor : IIJIMA TADAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 11372785
2000147400

Priority date : 28.12.1999
19.05.2000

Priority country : JP

JP

(54) FUNCTIONAL COATING FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a functional coating film which displays various kinds of function by a coating process as well as a manufacturing method therefor.

SOLUTION: This functional coating film includes a compressed functional fine particle layer obtained by compressing a layer containing functional fine particles formed on a support by application. The layer containing the functional fine particles is formed by applying and drying a functional fine particle-dispersed liquid on the support. The compressed functional fine particle layer is obtained preferably by compressing the layer with 44 N/mm² or more compression force and the functional fine particles are preferably selected from among inorganic fine particles. Further, the support is preferably made of a resin film. For the functional coating film, films such as conducting, magnetic, ferromagnetic, dielectric, ferroelectric, electrochromic, electroluminescence, insulative, photoabsorptive, photoselective/absorptive, reflective, antireflective, catalytic and photocatalytic films are cited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【物件名】

特開 2002-36411 公報

6

【添付書類】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-36411

(P2002-36411A)

(43) 公開日 平成 14 年 2 月 5 日 (2002.2.5)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | ターコード (参考) |
|--------------|------|--------------|-------------------|
| B 3 2 B | 5/16 | B 3 2 B 5/16 | 2 K 0 0 1 |
| B 0 5 D | 7/04 | B 0 5 D 7/04 | 4 D 0 7 5 |
| | 7/24 | | 3 0 3 B 4 F 1 0 0 |
| B 3 2 B | 7/02 | B 3 2 B 7/02 | 1 0 3 5 G 3 0 7 |
| | | | 1 0 4 5 G 3 2 3 |

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願 2000-391160 (P2000-391160)

(22) 出願日 平成 12 年 12 月 22 日 (2000.12.22)

(31) 優先権主張番号 特願 11-372785

(32) 優先日 平成 11 年 12 月 28 日 (1999.12.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願 2000-147400 (P2000-147400)

(32) 優先日 平成 12 年 5 月 19 日 (2000.5.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003087

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 13 番 1 号

(72) 発明者 飯島 忠良

東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100100561

弁護士 岡田 正広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗布法による各種機能を発現し得る機能性膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に塗布により形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られる機能性微粒子の圧縮層を含む機能性膜。前記機能性微粒子含有層は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。前記機能性微粒子の圧縮層は、好ましくは 4.4 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られる。前記機能性微粒子が無機微粒子から選ばれることが好ましい。前記支持体が樹脂製フィルムであることが好ましい。機能性膜としては、例えば、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜が挙げられる。

(2)

特開 2002-36411

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に塗布により形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られる機能性微粒子の圧縮層を含む、機能性膜。

【請求項 2】 前記機能性微粒子含有層は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥して形成されたものである、請求項 1 に記載の機能性膜。

【請求項 3】 前記機能性微粒子が無機微粒子から選ばれる、請求項 1 又は 2 に記載の機能性膜。

【請求項 4】 前記機能性微粒子の圧縮層は、 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られたものである、請求項 1～3 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 5】 導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜から選ばれる、請求項 1～4 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 6】 前記支持体が樹脂製フィルムである、請求項 1～5 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 7】 前記機能性微粒子が導電性微粒子であり、導電膜としての機能を有する、請求項 1～6 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 8】 前記機能性微粒子が導電性微粒子であり、機能性微粒子の圧縮層には透明物質が含まれ、透明導電膜としての機能を有する、請求項 1～6 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜。

【請求項 9】 前記導電性微粒子が、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫 (ATO)、フッ素ドープ酸化錫 (FTO)、錫ドープ酸化インジウム (ITO) 及びアルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) からなる群から選ばれる導電性無機微粒子である、請求項 7 又は 8 に記載の機能性膜。

【請求項 10】 機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、機能性微粒子含有層を形成し、その後、前記機能性微粒子含有層を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層を形成することを含む、機能性膜の製造方法。

【請求項 11】 前記機能性微粒子含有層を 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮する、請求項 10 に記載の機能性膜の製造方法。

【請求項 12】 前記機能性微粒子含有層を前記支持体に変形しない温度で圧縮する、請求項 10 又は 11 に記載の機能性膜の製造方法。

【請求項 13】 前記機能性微粒子含有層をロールプレス機を用いて圧縮する、請求項 10～12 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜の製造方法。

【請求項 14】 前記機能性微粒子が導電性微粒子であり、機能性微粒子を分散した液には樹脂が含まれていない、請求項 10～13 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜の製造方法。

【請求項 15】 前記機能性微粒子が導電性微粒子であり、さらに、形成された機能性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸することを含む、請求項 10～14 のうちのいずれか 1 項に記載の機能性膜の製造方法。

【請求項 16】 支持体上に圧縮された機能性微粒子含有塗布層が形成されている機能性膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性膜及びその製造方法に関する。本発明において機能性膜は、以下のように定義される。すなわち、機能性膜とは機能を有する膜であり、機能とは物理的及び／又は化学的現象を通じて果たす働きのことを意味する。機能性膜には、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜、光触媒膜等の各種の機能を有する膜が含まれる。

【0002】とりわけ本発明は、透明導電膜及びその製造方法に関する。透明導電膜は、エレクトロミネッセンスパネル電極、エレクトロクロミック素子電極、液晶電極、透明面発熱体、タッチパネルのような透明電極として用いることができるほか、透明な電磁波遮蔽膜として用いることができる。とりわけ、本発明の透明導電膜は、透明面発熱体やタッチパネルのように散乱の少ないことが要求される用途に適する。

【0003】

【従来の技術】従来より、各種の機能性材料からなる機能性膜は、真空蒸着、レーザアブレーション、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理的气相成長法 (PVD) や、熱 CVD、光 CVD、プラズマ CVD 等の化学的气相成長法 (CVD) によって製造されている。これらは、一般に大掛かりな装置が必要であり、中には大面積の膜の形成には不向きなものもある。

【0004】また、ソルゲル法を用いた塗布による膜の形成も知られている。ソルゲル法では、大面積の膜の形成にも適するが、多くの場合、塗布後に高温で無機材料を焼結させる必要がある。

【0005】例えば、透明導電膜について見れば以下の通りである。現在、透明導電膜は主にスパッタリング法によって製造されている。スパッタリング法は種々の方式があるが、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンをターゲット表面に加速衝突させ、ターゲットを構成する原子を表面から叩き出し、基板表面に沈着させ膜を形成する方法である。スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電膜を形成できる点で優れている。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅いという欠点がある。今後さらに導電膜の大面積化が進められると、さらに装置が大きくなる。このことは、技術的には制御の精度を高めないといけないなどの問題が発生し、別の観

(3)

特開 2002-36411

点では製造コストが大きくなるという問題が発生する。また、成膜速度の遅さを補うためにターゲット数を増やして速度を上げているが、これも装置を大きくする要因となっており問題である。

【0006】塗布法による透明導電膜の製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子がバインダー溶液中に分散された導電性塗料を基板上に塗布して、乾燥し、硬化させ、導電膜を形成する。塗布法では、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、スパッタリング法よりも低コストで導電膜を製造できるという長所がある。塗布法では、導電性微粒子同士が接触することにより電気経路を形成し導電性が現れる。しかしながら、従来の塗布法で作製された導電膜は接触が不十分で、得られる導電膜の電気抵抗値が高い（導電性に劣る）という欠点があり、その用途が限られてしまう。

【0007】従来の塗布法による透明導電膜の製造として、例えば、特開平9-109259号公報には、導電性粉末とバインダー樹脂とからなる塗料を転写用プラスチックフィルム上に塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、導電層表面を平滑面に加圧（5～100kg/cm²）、加熱（70～180℃）処理する第2工程、この導電層をプラスチックフィルムもしくはシート上に積層し、熱圧着させる第3工程からなる製造方法が開示されている。この方法では、バインダー樹脂を大量に用いている（無機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末100～500重量部、有機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末0.1～30重量部）ため、電気抵抗値の低い透明導電膜は得られない。

【0008】例えば、特開平8-199096号公報には、錐ドーパ酸化インジウム（ITO）粉末、溶媒、カップリング剤、金属の有機酸塩もしくは無機酸塩からなる、バインダーを含まない導電膜形成用塗料をガラス板に塗布し、300℃以上の温度で焼成する方法が開示されている。この方法では、バインダーを用いていないので、導電膜の電気抵抗値は低くなる。しかし、300℃以上の温度での焼成工程を行う必要があるため、樹脂フィルムのような支持体上に導電膜を形成することは困難である。すなわち、樹脂フィルムは高温によって、溶融したり、炭化したり、燃焼してしまう。樹脂フィルムの種類によるが、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムでは130℃の温度が限界であろう。

【0009】特許2994764号公報には、ITOの超微粒子粉を樹脂と共に溶剤中に分散させて成るペーストを樹脂フィルム上に塗布し、乾燥し、その後、スチールロールによって圧延処理を施すことからなる透明導電膜の製造法が開示されている。

【0010】特開平7-235220号公報には、ITO等の導電性微粒子を含み、バインダーを含まない分散

液をガラス基板上に塗布し、ゆっくりと乾燥し、得られたITO膜上にシリカゾルからなるオーバーコート液を塗布し、次いで乾燥あるいは乾燥に続く焼成を行う方法が開示されている。同公報によれば、シリカゾルからなるオーバーコート塗膜を乾燥させて硬化収縮させ、その際の硬化収縮応力によって、ITO膜中のITO微粒子同士を強固に接触させる。ITO微粒子同士の接触が不十分であれば、導電膜の電気抵抗は高い。大きな硬化収縮応力を得るため、オーバーコート塗膜を150～180℃の高温で乾燥処理する必要がある。しかし、支持体が樹脂フィルムである場合には、このような高温により樹脂フィルムが変形してしまう。また、同公報によれば、シリカゾルからなるオーバーコートは、導電膜とガラス基板との結合にも寄与する。すなわち、シリカゾルからなるオーバーコートによって導電膜の強度が得られる。しかし、オーバーコート液の塗布、硬化収縮を行わなければ、導電膜の電気抵抗が高い上に、膜の強度も低い。さらに、導電膜の光学特性を向上させ、表面抵抗を小さくするため、導電性微粒子の分散液をガラス基板の上に塗布した後の乾燥をゆっくりと行う必要がある。シリカゾルからなるオーバーコート膜は、その膜厚が厚いとクラックが入ってしまう欠点がある。

【0011】塗布法以外のものとしては、特開平6-13785号公報に、導電性物質（金属又は合金）粉体より構成された骨格構造の空隙の少なくとも一部、好ましくは空隙の全部に樹脂が充填された粉体圧縮層と、その下側の樹脂層とからなる導電性皮膜が開示されている。その製造について、板材に皮膜を形成する場合を例にとり説明する。同公報によれば、まず、樹脂、粉体物質（金属又は合金）及び被処理部材である板材を皮膜形成媒体（直径数mmのスチールボール）とともに容器内で振動又は攪拌すると、被処理部材表面に樹脂層が形成される。続いて、粉体物質がこの樹脂層の粘着力により樹脂層に捕捉・固定される。更に振動又は攪拌を受けている皮膜形成媒体が、振動又は攪拌を受けている粉体物質に打撃力を与え、粉体圧縮層が作られる。粉体圧縮層の固定効果を得るために、かなりの量の樹脂が必要とされる。また、製法は塗布法に比べ、煩雑である。

【0012】塗布法以外のものとしては、特開平9-107195号公報に、導電性短繊維をPVCなどのフィルム上にふりかけて堆積させ、これを加圧処理して、導電性繊維-樹脂一体化層を形成する方法が開示されている。導電性短繊維とは、ポリエチレンテレフタレートなどの短繊維にニッケルメッキなどを被着処理したものである。加圧操作は、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下で行うことが好ましく、175℃、20kg/cm²という高温・低圧条件が開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】このような背景から、大面積の機能性膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で

(4)

特開 2002-36411

生産性が高く、低コストで機能性膜を製造できるという塗布法の利点を生かしつつ、各種機能を発現し得る機能性膜が得られる方法の開発が望まれる。

【0014】とりわけ導電膜については、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで導電膜を製造できるという塗布法の利点を生かしつつ、電気抵抗値の低い透明導電膜が得られる方法の開発が望まれる。

【0015】そこで、本発明の目的は、塗布法による各種機能を発現し得る機能性膜を提供すること、及び塗布法による前記機能性膜の製造方法を提供することにある。

【0016】とりわけ本発明の目的は、塗布法による抵抗値が低く且つ好ましくは散乱の少ない透明導電膜を提供すること、及び塗布法による前記透明導電膜の製造方法を提供することにある。さらには、高温の加熱操作を必要とせず膜を形成でき、均質で厚みむらのない膜が得られる透明導電膜の製造方法、膜の大面積化にも対応できる透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】従来、塗布法において、バインダー樹脂を大量に用いなければ機能性膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、機能性物質を高温で焼結させなければ機能性膜が得られないと考えられていた。導電膜について見れば、バインダー樹脂を大量に用いなければ導電膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、導電性物質を高温で焼結させなければ導電膜が得られないと考えられていた。

【0018】ところが、本発明者は鋭意検討した結果、驚くべきことに、大量のバインダー樹脂を用いることなく、かつ高温で焼成することなく、圧縮によって機械的強度を有し且つ各種の機能を発現し得る機能性膜が得られることを見だし、本発明に到達した。本発明者は、導電性物質を用いると、抵抗値の低い透明導電膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0019】本発明は、支持体上に圧縮された機能性微粒子含有塗布層が形成されている機能性膜である。本発明は、支持体上に塗布により形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られる機能性微粒子の圧縮層を含む、機能性膜である。前記機能性微粒子含有層は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥して形成される。

【0020】前記機能性膜において、前記機能性微粒子が無機微粒子から選ばれることが好ましい。前記機能性膜において、前記機能性微粒子の圧縮層は、 4.4 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られたものであることが好ましい。

【0021】前記機能性膜は、例えば、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロ

ミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜から選ばれる。

【0022】前記機能性膜において、前記支持体が樹脂製フィルムであることが好ましい。

【0023】とりわけ本発明は、透明導電膜に関する。前記機能性膜が導電膜の場合には、前記機能性微粒子が導電性微粒子であり、導電膜としての機能を有する。すなわち、本発明は、支持体上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜である。この場合に、前記導電性微粒子は、例えば、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫(ATO)、フッ素ドープ酸化錫(FTO)、錫ドープ酸化インジウム(ITO)及びアルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)からなる群から選ばれる導電性無機微粒子であることが好ましい。

【0024】また、本発明は、機能性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、機能性微粒子含有層を形成し、その後、前記機能性微粒子含有層を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層を形成することを含む、機能性膜の製造方法である。

【0025】前記方法において、前記機能性微粒子含有層を 4.4 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することが好ましい。前記方法において、前記機能性微粒子含有層を前記支持体に変形しない温度で圧縮することが好ましい。前記方法において、前記機能性微粒子含有層をロールプレス機を用いて圧縮することが好ましい。

【0026】前記機能性膜が導電膜の場合には、前記機能性微粒子として導電性微粒子を用いる。すなわち、本発明は、導電性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を形成することを含む、透明導電膜の製造方法である。前記方法において、前記導電性微粒子の分散液は、少量の樹脂を含んでも良いが、特に樹脂を含まないことが好ましい。

【0027】特に、本発明において、前記機能性微粒子としての導電性微粒子の圧縮層に透明物質が含まれることによって、抵抗値が低く且つ散乱の少ない透明導電膜が提供される。

【0028】すなわち、本発明は、支持体上に塗布により形成された導電性微粒子含有層を圧縮することにより得られる導電性微粒子の圧縮層を含む透明導電膜であって、前記導電性微粒子の圧縮層には透明物質が含まれている透明導電膜である。

【0029】さらに、本発明は、導電性微粒子を分散した液を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成し、その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を形成し、さらに、形成された導電

(5)

特開 2002-36411

性微粒子の圧縮層に透明物質を含まれることを含む、透明導電膜の製造方法である。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明において、機能性膜には、特に限定されることなく、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜、光触媒膜等の各種の機能を有する膜が含まれる。従って、本発明において、前記目的とする膜を構成すべき機能性微粒子が用いられる。機能性微粒子は、特に限定されることなく、凝集力を有する主として無機の微粒子が用いられる。いずれの機能性膜の製造においても、本発明の方法を適用することにより、十分な機械的強度を有する機能性塗膜が得られると共に、バインダー樹脂を大量に用いていた従来の塗布法におけるバインダー樹脂による弊害を解消することができる。その結果、目的とする機能がより向上する。

【0031】例えば、透明導電膜の製造においては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）等の導電性無機微粒子が用いられる。あるいは、有機質の導電性微粒子が用いられてもよい。本製造方法の適用によって、優れた導電性が得られる。

【0032】強磁性膜の製造においては、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、Co-FeOx、Baフェライト等の酸化鉄系磁性粉末、 α -Fe、Fe-Co、Fe-Ni、Fe-Co-Ni、Co、Co-Ni等の強磁性金属元素を主成分とする強磁性合金粉末等が用いられる。本製造方法の適用によって、磁性塗膜の飽和磁束密度が向上する。

【0033】誘電体膜や強誘電体膜の製造においては、チタン酸マグネシウム系、チタン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛系（PZT）、ジルコン酸鉛系、ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛系（PLZT）、ケイ酸マグネシウム系、鉛含有ペロブスカイト化合物等の誘電体ないしは強誘電体の微粒子が用いられる。本製造方法の適用によって、誘電体特性ないしは強誘電体特性の向上が得られる。

【0034】各種機能を発現する金属酸化物膜の製造においては、酸化鉄（Fe₂O₃）、酸化ケイ素（SiO₂）、酸化アルミニウム（Al₂O₃）、二酸化チタン（TiO₂）、酸化チタン（TiO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化ジルコニウム（ZrO₂）、酸化タングステン（WO₃）等の金属酸化物の微粒子が用いられる。本製造方法の適用によって、膜における金属酸化物の充填度が上がるため、各機能が向上する。例えば、触媒を担

持させたSiO₂、Al₂O₃を用いた場合には、実用強度を有する多孔質触媒膜が得られる。TiO₂を用いた場合には、光触媒機能の向上が得られる。また、WO₃を用いた場合には、エレクトロクロミック表示素子での発色作用の向上が得られる。

【0035】また、エレクトロルミネッセンス膜の製造においては、硫化亜鉛（ZnS）微粒子が用いられる。本製造方法の適用によって、塗布法による安価なエレクトロルミネッセンス膜の製造を行うことができる。

【0036】本発明において、目的に応じて、上記各種の機能性微粒子から選ばれる機能性微粒子を分散した液を機能性塗料として用いる。この機能性塗料を支持体上に塗布、乾燥し、機能性微粒子含有層を形成する。その後、前記機能性微粒子含有層を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層を形成して、機能性膜を得る。

【0037】導電性微粒子などの機能性微粒子を分散する液体としては、特に限定されることなく、既知の各種液体を使用することができる。例えば、液体として、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン（NMP）、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。これらのなかでも、極性を有する液体が好ましく、特にメタノール、エタノール等のアルコール類、NMP等のアミド類のような水と親和性のあるものは、分散剤を使用しなくても分散性が良好であり好適である。これら液体は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。また、液体の種類により、分散剤を使用することもできる。

【0038】また、液体として、水も使用可能である。水を用いる場合には、支持体が親水性のものである必要がある。樹脂フィルムは通常疎水性であるため水をはじきやすく、均一な膜が得られにくい。支持体が樹脂フィルムの場合には、水にアルコールを混合するとか、あるいは支持体の表面を親水性にする必要がある。

【0039】用いる液体の量は、特に制限されず、前記微粒子の分散液が後述する塗布方法に適した粘度を有するようにすればよい。例えば、前記微粒子100重量部に対して、液体100~100,000重量部程度である。前記微粒子と液体の種類に応じて適宜選択するとよい。一般的には、前記微粒子の粒径が小さくなるほど比表面積が大きくなり、粘度が高くなりやすい。比表面積が大きい微粒子を用いる場合は、液体の量を多くして、固形分濃度を下げればよい。また、塗膜厚みが薄い場合も、液

[6]

特開 2002-36411

体の量を多くして、固形分濃度の低い塗布液を用いるとよい。

【0040】前記微粒子の液体中への分散は、公知の分散手法により行うとよい。例えば、サンドグラインダーミル法により分散する。分散に際しては、微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際に、ゴミ等の不純物の混入が起こらないように注意する。

【0041】前記微粒子の分散液は、樹脂を含まないことが好ましい。すなわち、樹脂量=0であることが好ましい。前記微粒子の分散液が樹脂を含まなければ、塗布により形成された（圧縮前の）機能性微粒子含有層も樹脂を含まない。

【0042】導電膜においては、樹脂を用いなければ、樹脂によって導電性微粒子同士の接触が阻害されることがない。従って、導電性微粒子相互間の導電性が確保され、得られる導電膜の電気抵抗値が低い。導電性を損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能であるが、その量は、従来技術におけるバインダー樹脂としての使用量に比べると非常に少ない。例えば、分散液中における樹脂の含有量の上限は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、19程度の体積である。従来技術においては、強い圧縮を行わないので、塗膜の機械的強度を得るためにバインダーを多く用いなければならなかった。バインダーとしての役割を果たす程度の量の樹脂を用いると、導電性微粒子同士の接触がバインダーにより阻害され、微粒子間の電子移動が阻害され導電性が低下する。高い導電性を得るという観点からは、分散液中における樹脂の含有量は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、3.7未満の体積とすべきであり、特に体積0が好ましい。

【0043】 WO_3 微粒子や TiO_2 微粒子などを始めその他の機能性微粒子を用いた機能性膜においても、樹脂を用いなければ、樹脂によって各微粒子同士の接触が阻害されることがないため、各機能の向上が図られる。微粒子間の接触が阻害されず各機能を損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能であるが、その量は、前記各微粒子の体積を100としたとき、例えば約80以下の体積であり、好ましくは19以下の体積である。

【0044】 Al_2O_3 微粒子などを用いた触媒膜においては、樹脂を用いなければ、樹脂によって触媒機能を有する微粒子の表面が覆われることがない。このため、触媒としての機能の向上が図られる。触媒膜においては、膜の内部に空隙が多い方が、触媒としての活性点が多くなるので、この観点からもなるべく樹脂を用いないことが好ましい。

【0045】このように機能性膜には、圧縮時において（すなわち、前記機能性微粒子の分散液中において）樹

脂を用いないことが好ましく、用いるとしても少量が好ましい。用いる場合の樹脂量は、機能性膜の目的に応じて、ある程度変化し得るので、適宜決定するとよい。

【0046】前記微粒子の分散液には、導電性や触媒作用などの各機能に要求される性能を満たす範囲内で、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等の添加剤である。

【0047】支持体としては、特に限定されることなく、樹脂フィルム、ガラス、セラミックス、金属、布、紙等の各種のものを用いることができる。しかしながら、ガラス、セラミックス等では、後工程の圧縮の際に割れる可能性が高いので、その点を考慮する必要がある。また、支持体の形状は、フィルム状の他、箔状、メッシュ状、織物等が使用可能である。

【0048】支持体として、圧縮工程の圧縮力を大きくしても割ることがない樹脂フィルムが好適である。樹脂フィルムは、次に述べるように、導電性微粒子などの機能性微粒子層の該フィルムへの密着性が良い点でも好ましく、また軽量化を求められている用途にも好適である。本発明では、高温での加圧工程や、焼成工程がないので、樹脂フィルムを支持体として用いることができる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリルフィルム、ノルボルネンフィルム（JSR（株）製、アートンなど）等が挙げられる。

【0049】PETフィルムのような樹脂フィルムでは、乾燥後の圧縮工程の際に、PETフィルムに接している導電性微粒子などの機能性微粒子の一部分がPETフィルムに埋め込まれるような感じとなり、この微粒子層がPETフィルムに良く密着される。

【0050】ガラスなどの硬いものや、樹脂フィルムであってもフィルム表面が硬いものでは、微粒子が埋め込まれないため微粒子層と支持体の密着性がとれない。その場合は、ガラス面や、硬いフィルム表面上に柔らかい樹脂層を予め形成しておき、微粒子を塗布、乾燥、圧縮することが好ましい。圧縮後に、柔らかい樹脂層を熱や紫外線などで硬化させてもよい。

【0051】柔らかい樹脂層は、微粒子を分散した液に溶解しないものの方がよい。導電膜においては、前記樹脂層が溶解すると毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が導電性微粒子の周りにきてしまい、結果として、得られる導電膜の電気抵抗値が上昇する。触媒膜においても、毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が触媒機能を有する微粒子の周りにきてしまい、触媒機能が低下する。

【0052】また、支持体として硬い金属を用いた場合、微粒子層と支持体の密着性が悪いので、支持体金属の表面を樹脂で処理するか、柔らかい金属（合金でもよい）とすればよい。

(7)

特開 2002-36411

【0053】前記微粒子の分散液を前記支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を形成する。前記支持体上への前記微粒子分散液の塗布は、特に限定されことなく、公知の方法により行うことができる。例えば、1000cps以上の高粘度の分散液の塗布は、ブレード法、ナイフ法などの塗布法によって行うことができる。500cps未満の低粘度の分散液の塗布は、バーコート法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができ、又は噴霧、吹き付けなどにより、支持体上へ分散液を付着させることも可能である。さらに、分散液の粘度によらず、リバースロール法、ダイレクトロール法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、ディップ法などの塗布法を用いることも可能である。

【0054】乾燥温度は分散に用いた液体の種類によるが、10～150℃程度が好ましい。10℃未満では空気中の水分の結露が起こりやすく、150℃を越えると樹脂フィルム支持体に変形する。また、乾燥の際に、不純物が前記微粒子の表面に付着しないように注意する。

【0055】塗布、乾燥後の導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層の厚みは、次工程の圧縮条件や、圧縮された後に最終的に得られる導電膜などの各機能性膜の用途にもよるが、0.1～10μm程度とすればよい。

【0056】このように、導電性微粒子などの機能性微粒子を液に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な膜を作成しやすい。前記微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中にバインダーが存在しなくても微粒子は膜を形成する。バインダーが存在しなくても膜となる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥させて液が少なくなってくると毛管力のため、微粒子が互いに集まってくる。さらに微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いので、膜となるのではないかと考えている。しかし、この段階での膜の強度は弱い。また、導電膜においては抵抗値が高く、抵抗値のばらつきも大きい。

【0057】次に、形成された導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子などの機能性微粒子の圧縮層を得る。圧縮することにより、膜の強度を向上させる。すなわち、圧縮することで導電性微粒子などの機能性微粒子相互間の接触点が増え接触面が増加する。このため、塗膜強度が上がる。微粒子は元々凝集しやすい性質があるので圧縮することで強固な膜となる。

【0058】導電膜においては、塗膜強度が上がると共に、電気抵抗が低下する。触媒膜においては、塗膜強度が上がると共に、樹脂を用いないか又は樹脂量が少ないので多孔質膜となる。そのため、より高い触媒機能を得られる。他の機能性膜においても、微粒子同士がつながった高い強度の膜とすることができる共に、樹脂を用い

ないか又は樹脂量が少ないので、単位体積における微粒子の充填量が多くなる。そのため、より高いそれぞれの機能が得られる。

【0059】圧縮は44N/mm²以上の圧縮力で行うことが好ましい。44N/mm²未満の低圧であれば、導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を十分に圧縮することができず、導電性などの機能性に優れた導電膜などの機能性膜が得られにくい。138N/mm²以上の圧縮力がより好ましく、183N/mm²の圧縮力が更に好ましい。圧縮力が高いほど、塗膜強度が向上し、支持体との密着性が向上する。導電膜においては、より導電性に優れた膜が得られ、また、導電膜の強度が向上し、導電膜と支持体との密着性も強固となる。圧縮力を高くするほど装置の耐圧を上げなくてはならないので、一般には1000N/mm²までの圧縮力が適当である。

【0060】また、圧縮を前記支持体に変形しない温度で行うことが好ましい。例えば、前記支持体が樹脂フィルムの場合、前記樹脂のガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。前記支持体が金属製の場合、前記金属が溶融しない温度範囲となる。

【0061】圧縮は、特に限定されことなく、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、シートプレスよりも生産性が良く好適である。

【0062】ロールプレス機のロール温度は生産性の点から常温（人間が作業しやすい環境）が好ましい。加温した雰囲気やロールを加温した圧縮（ホットプレス）では、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまうなどの不具合が生じる。加温下で支持体の樹脂フィルムが伸びないようにするため、圧縮圧力を弱くすると、塗膜の機械的強度が低下する。導電膜においては、塗膜の機械的強度が低下し、電気抵抗が上昇する。ロールプレス機で連続圧縮した場合に、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

【0063】微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくしたいというような理由がある場合に、雰囲気の相対湿度を下げるために、加温した雰囲気としてもよいが、温度範囲はフィルムが容易に伸びてしまわない範囲内である。一般にはガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。湿度の変動を考慮して、要求される温度になる温度より少し高め温度にすればよい。支持体が金属製であれば、この金属が溶融しない温度範囲まで、加温した雰囲気にすることも可能である。

【0064】なお、樹脂フィルムのガラス転移温度は、動的粘弾性を測定して求められ、主分散の力学的損失がピークとなる温度を指す。例えば、PETフィルムにつ

(8)

特開2002-36411

いて見ると、そのガラス転移温度はおおよそ110℃前後である。

【0065】ロールプレス機のロールは、強い圧力がかけられることから金属ロールが好適である。また、ロール表面が柔らかいと、圧縮時に微粒子がロールに転写することがあるので、ロール表面をハードクロムやセラミック溶射膜、TiNなどのイオンプレーティングにより得た膜、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）等の硬質膜で処理することが好ましい。

【0066】このようにして、導電性微粒子などの機能性微粒子の圧縮層が形成される。導電性微粒子などの機能性微粒子圧縮層の膜厚は、用途にもよるが、0.05～10μm程度とすればよく、0.1～5μmが好ましく、0.1～3μmが更に好ましく、0.1～2μmが最も好ましい。

【0067】また、10μm程度の厚い圧縮層を得るために、微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返して行っても良い。さらに、本発明において、支持体の両面に導電膜などの各機能性膜を形成することも勿論可能である。

【0068】このようにして得られる透明導電膜などの各機能性膜は、優れた導電性や触媒作用などの各機能性を示し、バインダー樹脂を用いないか又はバインダーとしては機能しない程の少量の樹脂を用いて作成したにもかかわらず、実用上十分な膜強度を有し、支持体との密着性にも優れる。

【0069】次に、本発明を透明導電膜に適用した例について説明する。本発明において、導電性微粒子を分散した液を導電性塗料として用いる。この導電性塗料を支持体上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層を形成する。その後、前記導電性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子の圧縮層を形成して、導電膜を得る。さらに、好ましくは、形成された導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸する。

【0070】透明導電膜における導電性微粒子としては、導電膜の透明性を大きく損なうものでなければ特に限定されることなく、無機質の導電性微粒子が用いられる。あるいは、有機質の導電性微粒子が用いられる場合もある。

【0071】本発明において、透明とは可視光を透過することを意味する。光の散乱度合いについては、導電膜の用途により要求されるレベルが異なる。本発明では、一般に半透明といわれるような散乱のあるものも含まれる。しかしながら、透明物質を導電性微粒子の圧縮層に含浸させることにより、本発明の導電膜は光の散乱度合いが非常に軽減され透明性に優れる。

【0072】無機質の導電性微粒子としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム等があり、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、ア

ルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）等の微粒子が好ましい。更にITOがより優れた導電性が得られる点で好ましい。あるいは、ATO、ITO等の無機材料を硫酸バリウム等の透明性を有する微粒子の表面にコーティングしたものを用いることもできる。これら微粒子の粒子径は、導電膜の用途に応じて必要とされる散乱の度合いにより異なり、また、粒子の形状により一概には言えないが、一般に10μm以下であり、1.0μm以下が好ましく、5nm～100nmがより好ましい。

【0073】有機質の導電性微粒子としては、例えば、金属材料を樹脂微粒子表面にコーティングしたもの等が挙げられる。

【0074】前記導電性塗料中に樹脂を含ませると、樹脂には導電膜の散乱を少なくする作用がある。しかしながら、本発明においては、以下に説明するように、導電性微粒子の圧縮層を形成した後、好ましくは透明物質を前記圧縮層に含浸させるので、導電膜の散乱が非常に軽減される。従って、前記微粒子の分散液中に樹脂を含ませる必要性に乏しい。

【0075】本発明においては、好ましくは得られた導電性微粒子の圧縮層に透明物質を含浸させる。得られた導電性微粒子の圧縮層は、多孔質の膜なので光の散乱を生じることがある。前記圧縮層に透明物質を含浸させることにより、光の散乱を減らすことができる。導電性微粒子の分散液中に最初から透明物質を添加して、透明物質を含む圧縮層を形成する場合とは異なり、電気抵抗の低い導電性微粒子の圧縮層を形成した後圧縮層の隙間に透明物質を含浸させるので、得られる導電膜の電気抵抗は低いままである。

【0076】本発明において、透明物質を含浸させるとは、多孔質の導電性微粒子の圧縮層の隙間に透明物質（あるいはその前駆体）を含む含浸液をしみ込ませ、その後適切な方法でしみ込ませた透明物質を固化させることである。あるいは、導電膜の用途によっては、含浸された液体がそのまま存在してもよい。

【0077】含浸させる透明物質として、特に限定されることなく、有機ポリマー、有機ポリマーの中間体、オリゴマー、モノマーなどの物質が挙げられる。具体的には、フッ素ポリマー、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド、ポリエステル、ポリウレタン等の有機ポリマーが挙げられる。これらの有機ポリマーの前駆体（モノマー、オリゴマー）を含浸させ、含浸後に紫外線処理や熱処理を行うことによってこれらの有機ポリマーに変換してもよい。また、含浸時点で液状にできるものであれば、無機物やガラス等を用いることもできる。含浸液が高温になる場合には、支持体

(9)

特開2002-36411

として高温の影響を受けにくいものを用いるとよい。

【0078】支持体として樹脂フィルムを用いた場合には、含浸させる透明物質として、支持体樹脂フィルムに影響を及ぼさない程度の低温で成膜可能な無機物も使用可能である。例えば、過酸化チタン、過酸化タングステン等を用いることもできる。過酸化チタンを水に溶解した含浸液を圧縮層上に塗布し、水を乾燥し、100℃程度で熱処理して酸化チタンとする。ゾル-ゲル法により、金属アルコキシドの溶液を塗布して、100℃程度で熱処理して金属酸化物としても良い。ポリシラザンを用いても良い。また、シリコンオイルのような液体を含浸させてもよい。含浸させる透明物質には、必ずしも硬化収縮の性質は必要ではなく、幅広い透明物質から選択可能である。支持体として金属やセラミックスを用いた場合には、溶融したガラスを含浸させてもよい。

【0079】含浸液は、透明物質又はその前駆体を適切な溶媒に溶解して得ることができる。この溶媒としては、特に限定されることなく、公知の各種液体を使用することができる。例えば、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン(NMP)、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、水等が挙げられる。含浸しやすいように、含浸液の粘度を調整することが好ましい。

【0080】また、透明物質又はその前駆体が、モノマーやオリゴマーのように液体のものであれば、溶媒に溶解することなく、透明物質又はその前駆体をそのまま含浸液として用いることも可能である。あるいは、含浸しやすいように、適切な溶媒で希釈して含浸液としてもよい。

【0081】含浸液には、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、着色剤等の添加剤である。

【0082】透明物質の含浸は、導電性微粒子の圧縮層の表面に前記含浸液を塗布して、あるいは前記含浸液に圧縮層を浸漬する等の方法で行うことができる。圧縮層は多孔質なので、含浸液は毛管力により間隙に入り込む。

【0083】前記導電性微粒子の圧縮層上への前記含浸液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行うことができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法など

の塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、前記圧縮層上へ含浸液を付着させ、しみ込ませることも可能である。

【0084】前記含浸液を前記圧縮層の間隙にしみ込ませた後、適切な方法でしみ込ませた透明物質を固化させる。例えば、含浸後に溶媒を乾燥し透明物質を固化させる方法、含浸後に溶剤を乾燥し、有機ポリマー及び/又はモノマー及び/又はオリゴマーを紫外線処理や熱処理して硬化させる方法、含浸後に金属過酸化物又は金属アルコキシドを100℃程度までの温度で熱処理して金属酸化物とする方法などを適用すればよい。用いた透明物質に応じて、適切な方法を採用する。

【0085】前記導電性微粒子の圧縮層上への前記含浸液の塗布量は、導電膜の用途に応じて適宜選択される。例えば、導電膜の表面全体を電気的に接触可能な状態としたい場合には、前記圧縮層の間隙を満たす程度の塗布量とするとよい。前記圧縮層の間隙を満たす以上の塗布量として、含浸と同時に、前記圧縮層上へ透明物質の保護層を形成してもよい。この場合、保護層の厚みは、一般には0.1μm～100μm程度である。保護層の厚みによって、含浸液の塗布量を選択するとよい。

【0086】また、導電膜表面の所望の部分（通常は端部）に導通部を残しておきたい場合には、マスキング処理等により、前記保護層が形成されない部分を確保してもよい。あるいは、保護層形成後に、保護層の一部を除去してもよい。

【0087】このような透明物質の含浸によって、前記導電性微粒子の圧縮層表面の光の散乱が減少する。

【0088】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例1～6及び比較例1は、CRT電磁波遮蔽用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子としてATO微粒子を用いた例である。

【0089】【実施例1】一次粒径が10～30nmのATO微粒子(SN-100P:石原産業(株)製)100重量部にエタノール300重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50μm厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ATOフィルムと称する。ATO含有塗膜の厚みは1.7μmであった。

【0090】まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。一對の直径140mmの金属ロール(ロール表面にハードクロムめっき処理が施されたもの)を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温(23℃)にて前記圧縮前ATOフィルムを挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は1000N/mmであ

特開2002-36411

| 実施例 | 導電性 | 樹脂量 (重量部) | 縦方向圧力 (N/mm) | 長さ方向の 圧縮長さ (mm) | 単位面積 当り圧力 (N/mm ²) | 電気抵抗値 (k Ω) | 90度ピール試験 |
|------|-----|--------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| 実施例1 | ATO | — | 1000 | 2 | 500 | 65 | 6N/12mm |
| 実施例2 | ATO | — | 850 | — | 347 | 75 | 6N/12mm |
| 実施例3 | ATO | — | 330 | 1.8 | 183 | 140 | 6N/12mm |
| 実施例4 | ATO | — | 155 | 1.2 | 138 | 160 | 5.2N/12mm |
| 実施例5 | ATO | — | 80 | 0.9 | 89 | 280 | 4.1N/12mm |
| 実施例6 | ATO | — | 40 | 0.9 | 44 | 410 | 3.1N/12mm |
| 比較例1 | ATO | — | 0 | 0 | 0 | 4500 | 0.8N/12mm |

【0103】実施例1～6及び比較例1の測定結果を表1に示す。実施例1～6の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、塗膜強度も強く、導電膜と支持体フィルムとの密着性にも優れていた。実施例1～6から、プレス圧が高いほど導電性がより良好となり、塗膜強度が強く、導電膜と支持体フィルムとの密着性も強固となり、セロハンテープの粘着剤が導電面に残ってしまうほどであった。また、実施例1～6の導電性フィルムはいずれも、可視光透過率の点においても透明性にも優れていた。これに対して、比較例1のものは、圧縮工程を行っていないので、実施例1～6のものに比べ、電気抵抗値が高く、塗膜強度にも劣っていた。

【0104】実施例7～17及び比較例2～4は、エレクトロルミネッセンスパネル電極用途の透明導電膜を得るために、導電性微粒子として、ATOよりもより低い

電気抵抗の得られるITO微粒子を用いた例である。

【0105】【実施例7】一次粒径が10～30nmのITO微粒子（同和鉱業（株）製）100重量部にエタノール300重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ITOフィルムと称する。ITO含有塗膜の厚みは1.7 μ mであった。

【0106】実施例1と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前ITOフィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力1000N/mm、単位面積当たりの圧力500N/mm²、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたITOフィルムを得た。圧縮後のITO塗膜の厚みは1.0 μ mであった。圧縮されたITOフィルムの電気抵抗は3k Ω であった。90度ピール試験の結果から、塗膜強度は6N/12mm以上であった。

【0107】【実施例8～12】実施例7において、圧縮圧力をそれぞれ表2に示す値に変更して圧縮した以外は実施例7と同様にして、圧縮されたITOフィルムを得た。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った。

【0108】【比較例2】実施例7において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例7の圧縮前ITOフィルムにつき、物性試験を行った。圧縮処理されていないITOフィルムの電気抵抗は340k Ω であった。90度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに1.2N/12mmの力を要した。

【0109】【実施例13】実施例8において、圧縮時の送り速度を2.5m/分に変更した以外は実施例8と同様にして、圧縮されたITOフィルムを得た。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った。

【0110】【実施例14】樹脂としてポリフッ化ビニリデン（PVDF：密度1.8g/cm³）を用いた。NMP900重量部にPVDF100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。一次粒径が10～30nmのITO微粒子（密度：6.9g/cm³、同和鉱業（株）製）100重量部に、前記樹脂溶液50重量部とNMP375重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚のPETフィルム上にバーコーターを用いて塗布し乾燥し（100℃、3分）、圧縮前ITOフィルムを得た。

（ITO微粒子の体積を100としたときのPVDFの体積は19であった）

実施例1と同様にして、ロールプレス機を用いて、このフィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力660N/mm、単位面積当たりの圧力347N/mm²、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたITOフィルムを得た。圧縮後のITO塗膜の厚みは1.0 μ mであった。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った。90度ピール試験の結果は、5N/12mmであった。

(12)

特開 2002-36411

これは高圧で圧縮したために塗膜表面にPVDFが滲み出て、塗膜表面に対するセロハンテープの密着性が低くなったためであり、塗膜は破壊されていなかった。従って、塗膜強度は5N/12mm以上であった。

【0111】【実施例15~17】実施例14において、圧縮圧力をそれぞれ表2に示す値に変更して圧縮した以外は実施例14と同様にして、圧縮されたITOフィルムを得た。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った。

【0112】【比較例3】実施例14において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例14の圧縮前ITOフィルムにつき、物性試験を行った。圧縮処理されていないITOフィルムの電気抵抗は320kΩであった。90度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに1N/12mmの力を要した。

【0113】【比較例4】NMP900重量部にPVD F100重量部を溶解して、樹脂溶液とした。一次粒径

が10~30nmのITO微粒子(同和鉱業(株)製)100重量部に、前記樹脂溶液1000重量部とNMP900重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50μm厚のPETフィルム上にバーコーターを用いて塗布し乾燥し(100℃、3分)、ITOフィルムを得た。ITO塗膜の厚みは1.0μmであった。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った(I TO微粒子の体積を100としたときのPVDFの体積は383であった)。90度ピール試験の結果は、3.4N/12mmであった。これは樹脂量が多いために塗膜表面にPVDFが滲み出て、塗膜表面に対するセロハンテープの密着性が低くなったためであり、塗膜は破壊されていなかった。従って、塗膜強度は3.4N/12mm以上であった。

【0114】

【表2】

特開2002-36411

(13)/2

| 導電材 | 樹脂量 (質量%) | 軸方向圧力 (N/mm) | 長さ方向の 圧縮長さ (mm) | 単位面積 当り圧力 (N/mm ²) | 電気抵抗値 (k Ω) | 90度ビール試験 |
|-------|--------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| 実施例7 | — | 1000 | 2 | 500 | 3 | 6N/12mm |
| 実施例8 | — | 660 | 1.9 | 347 | 4 | 6N/12mm |
| 実施例9 | — | 330 | 1.8 | 183 | 6 | 6N/12mm |
| 実施例10 | — | 165 | 1.2 | 138 | 8 | 5.4N/12mm |
| 実施例11 | — | 80 | 0.8 | 88 | 13 | 4.2N/12mm |
| 実施例12 | — | 40 | 0.8 | 44 | 22 | 3.4N/12mm |
| 比較例2 | — | 0 | 0 | 0 | 340 | 1.2N/12mm |
| 実施例13 | — | 660 | 1.9 | 347 | 4 | 6N/12mm |
| 実施例14 | 3 | 660 | 1.9 | 347 | 6 | 5N/12mm |
| 実施例15 | 5 | 330 | 1.8 | 183 | 8 | 6N/12mm |
| 実施例16 | 5 | 165 | 1.2 | 138 | 12 | 6N/12mm |
| 実施例17 | 5 | 80 | 0.8 | 88 | 19 | 6N/12mm |
| 比較例3 | 5 | 0 | 0 | 0 | 320 | 1N/12mm |
| 比較例4 | 100 | 0 | 0 | 0 | 210 | 3.4N/12mm |

【0115】実施例7～17及び比較例2～4の測定結果を表2に示す。実施例7～17の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、塗膜強度も強く、導電膜と支持体フィルムとの密着性にも優れていた。実施例7～12及び実施例14～17から、プレス圧が高いほど導電性がより良好となり、塗膜強度が強く、導電膜と支持体フィルムとの密着性も強固となり、セロハンテープの粘着剤が導電面に残ってしまうほどであった。導電性微粒子としては、ATOよりもITOの方がより優れた導電性が得られた。樹脂を含む導電膜よりも樹脂を含まない導電膜の方が、より優れた導電性が得られた。また、実施例7～17の導電性フィルムはいずれも、可視光透過率の点においても透明性にも優れていた。

【0116】これに対して、比較例2及び3のものは、

圧縮工程を行っていないので、それぞれ実施例7～12及び14～17のものに比べ、電気抵抗値が高く、塗膜強度にも劣っていた。比較例4のものは、従来のように圧縮しなくても塗膜が形成できるようにバインダー樹脂を多量に用いた。バインダー樹脂を多量に用いたので塗膜の強度は十分であったが、電気抵抗値が高かった。

【0117】以下の実施例18～20は、無機微粒子として、酸化タングステン(WO₃)微粒子、酸化チタン(TiO₂)微粒子、酸化アルミニウム(Al₂O₃)微粒子をそれぞれ用いて、無機材料膜を作製した例である。

【0118】[実施例18] この実施例は、エレクトロクロミック表示素子用途として、WO₃微粒子を用いた例である。一次粒径が50～100nmのWO₃微粒子

特開 2002-36411

(14) 13

100重量部にエタノール400重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50 $^{\circ}$ Cの温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前WO₃フィルムと称する。WO₃含有塗膜の厚みは1.0 μ mであった。

【0119】実施例1と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前WO₃フィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力1000N/mm、単位面積当たりの圧力500N/mm²、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたWO₃フィルムを得た。圧縮後のWO₃塗膜の厚みは0.6 μ mであった。

【0120】得られたWO₃膜について、導電膜の場合と同様に90度ピール試験を行い、塗膜の状態を調べた。セロハンテープを剥がすのに6N/12mmの力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は6N/12mm以上であった。

【0121】【実施例19】この実施例は、光触媒膜用途として、TiO₂微粒子を用いた例である。一次粒径が30~70nmのTiO₂微粒子100重量部にエタノール900重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50 $^{\circ}$ Cの温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前TiO₂フィルムと称する。TiO₂含有塗膜の厚みは0.7 μ mであった。

【0122】実施例1と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前TiO₂フィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力1000N/mm、単位面積当たりの圧力500N/mm²、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたTiO₂フィルムを得た。圧縮後のTiO₂塗膜の厚みは0.5 μ mであった。

【0123】得られたTiO₂膜について、導電膜の場合と同様に90度ピール試験を行い、塗膜の状態を調べた。セロハンテープを剥がすのに6N/12mmの力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は6N/12mm以上であった。

【0124】【実施例20】この実施例は、触媒膜用途として、Al₂O₃微粒子を用いた例である。一次粒径が5~20nmのAl₂O₃微粒子100重量部にエタノール400重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50 $^{\circ}$ Cの温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前Al₂O₃フィルムと称す

る。Al₂O₃含有塗膜の厚みは1.2 μ mであった。

【0125】実施例1と同様にして、ロールプレス機を用いて、前記圧縮前Al₂O₃フィルムをフィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力1000N/mm、単位面積当たりの圧力500N/mm²、5m/分の送り速度で圧縮し、圧縮されたAl₂O₃フィルムを得た。圧縮後のAl₂O₃塗膜の厚みは0.8 μ mであった。

【0126】得られたAl₂O₃膜について、導電膜の場合と同様に90度ピール試験を行い、塗膜の状態を調べた。セロハンテープを剥がすのに6N/12mmの力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は6N/12mm以上であった。

【0127】上記実施例では、無機微粒子として、ATO微粒子、ITO微粒子、WO₃微粒子、TiO₂微粒子、Al₂O₃微粒子をそれぞれ用いて、無機機能性膜を作製した例を示した。上記実施例と同様にして、種々の性質を有する無機微粒子を用いて、種々の無機機能性膜を作製することができる。

【0128】実施例21~24は、本発明の透明導電膜のより好ましい実施例である。

【実施例21】

1. ITO微粒子の圧縮層の形成

一次粒径が10~30nmのITO微粒子(同和鉱業(株)製)100重量部にエタノール300重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚のPETフィルム上に、バーコーターを用いて塗布し、50 $^{\circ}$ Cの温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ITOフィルム(A)と称する。圧縮前のITO含有層の厚みは1.7 μ mであった。

【0129】まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。一對の直径140mmの金属ロール(ロール表面にハードクロムめっき処理が施されたもの)を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温(23 $^{\circ}$ C)にて前記圧縮前ITOフィルム(A)を挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は660N/mmであった。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長さ方向の長さを調べたら1.9mmであった。この結果から、単位面積当たりに347N/mm²の圧力で圧縮したことになる。

【0130】次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前ITOフィルム(A)を金属ロール間に挟み前記条件で圧縮し、ロールを回転させ5m/分の送り速度で圧縮した。このようにして、ITO微粒子の圧縮層が形成されたITOフィルム(B)を得た。ITO圧縮層の厚みは1.0 μ mであった。以下の実施例22及び23においても、同じITOフィルム(B)を用いて、透

(15) 14

特開 2002-36411

明物質の含浸を行った。

【0131】(含浸前の電気抵抗の測定)ITO圧縮層が形成されたフィルムを50mm×50mmの大きさに切断した。対角の位置にある角の2点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、4kΩであった。

(含浸前のヘイズの測定)ヘイズメーター(TC-H3DPK型:東京電色技術センター製)を用いてヘイズを測定したところ、6%であった。

【0132】2. 透明物質の含浸

(マスキングフィルムの作製)10μm厚のPETフィルムをロールプレス機に挟み、幅方向の単位長さ当たりの圧力を50N/mmとして、ロールを回転させ5m/分の送り速度で圧縮した。この操作によりPETフィルムを帯電させた。図2に示すように、帯電したPETフィルムの幅方向のほぼ中央部に、幅方向(w₁)40mm×長手方向(l₁)60mmの長方形の穴(11a)をあけた。以下で、これをマスキングフィルム(11)として用いた。

【0133】(透明物質の含浸)含浸物質としてシリコン樹脂を用いた。シリコンワニス(TSR-145、GE東芝シリコン(株)製、固形分濃度60重量%)100重量部に、エタノール50重量部と硬化触媒(CR-15、GE東芝シリコン(株)製)1.5重量部を加えて含浸液を得た。上記1.で得られたITOフィルム(B)のITO圧縮層面に、上記帯電したPETフィルム(11)を付け、マスキングした。マスキングされたITOフィルム(B)に、前記の含浸液をバーコーターを用いて塗布し、マスキングフィルム(11)を取り除き、60℃の温風を送って乾燥した。次に、100℃、1時間の条件でシリコン樹脂を硬化させた。図3に示すように、ITO圧縮層(12)にシリコン樹脂が含浸されると同時に、ITO圧縮層(12)上に4μm厚みの保護層(13)が形成された。

【0134】(含浸後の電気抵抗の測定)含浸処理されたITOフィルムを、図3において破線で示すようにITO圧縮層(12)面が露出された両端部(12a)(12b)が含まれるように、幅方向(w₂)50mm×長手方向(l₂)50mmの大きさに切断した。このようにして、図4に示すような本発明の透明導電膜サンプルを得た(図4において、支持体(14)、保護層(13)の形成されていない対角の位置にある角の2点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、4kΩであった。

(含浸後のヘイズの測定)含浸処理された部分(13)のヘイズを測定したところ、2%であった。

【0135】[実施例22]含浸物質として実施例21のシリコン樹脂を、アクリル樹脂に変更した。アクリル樹脂溶液(1038、大成化工(株)製、固形分濃度50重量%)100重量部に、トルエン82重量部を加えて含浸液を得た。実施例21で用いたのと同じITOフィルム(B)のITO圧縮層面に、実施例21と同様

にマスキングした。マスキングされたITOフィルム(B)に、前記の含浸液をバーコーターを用いて塗布し、マスキングフィルムを取り除き、60℃の温風を送って乾燥した。ITO圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ITO圧縮層上に3.5μm厚みの保護層が形成された。含浸処理されたITOフィルムの電気抵抗は4kΩであった。含浸処理された部分のヘイズは4%であった。

【0136】[実施例23]含浸物質として実施例22のアクリル樹脂の種類を変更した。また、含浸操作でのマスキングフィルムを15μm厚のPETフィルムに変更した。アクリル樹脂溶液(1BR-305B、大成化工(株)製、固形分濃度39.5重量%)100重量部に、トルエン100重量部を加えて含浸液を得た。実施例21で用いたのと同じITOフィルム(B)のITO圧縮層面に、実施例21と同様にして帯電させた15μm厚のPETフィルムを付け、マスキングした。マスキングされたITOフィルム(B)に、前記の含浸液をバーコーターを用いて塗布し、マスキングフィルムを取り除き、60℃の温風を送って乾燥した。ITO圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ITO圧縮層上に2.5μm厚みの保護層が形成された。含浸処理されたITOフィルムの電気抵抗は4kΩであった。含浸処理された部分のヘイズは4%であった。

【0137】[比較例5]実施例21における圧縮前ITOフィルム(A)を圧縮することなくそのまま、実施例21と同様にして、含浸処理した。ITO層にシリコン樹脂が含浸されると同時に、ITO層上に3.0μm厚みの保護層が形成された。含浸処理されたITOフィルムの電気抵抗は210kΩであった。含浸処理された部分のヘイズは4%であった。

【0138】[比較例6]実施例21における圧縮前ITOフィルム(A)を圧縮することなくそのまま、実施例22と同様にして、含浸処理した。ITO層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ITO層上に3.0μm厚みの保護層が形成された。含浸処理されたITOフィルムの電気抵抗は340kΩであった。含浸処理された部分のヘイズは7%であった。

【0139】[比較例7]実施例21における圧縮前ITOフィルム(A)を圧縮することなくそのまま、実施例23と同様にして、含浸処理した。ITO圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ITO層上に2.0μm厚みの保護層が形成された。含浸処理されたITOフィルムの電気抵抗は340kΩであった。含浸処理された部分のヘイズは7%であった。

【0140】[実施例24]実施例23における圧縮前ITOフィルム(A)のITO含有層の厚みを2.6μmに変更した以外は、実施例23と同様にして、ITO圧縮層の厚み1.5μmのITOフィルム(C)を得た。ITOフィルム(C)の電気抵抗は3kΩであっ

15
(16)

特開 2002-36411

た。ヘイズは7%であった。

【0141】実施例23と同様にして、ITOフィルム(C)を含浸処理した。ITO圧縮層にアクリル樹脂が含浸されると同時に、ITO層上に3.0 μ m厚みの保護層が形成された。含浸処理されたITOフィルムの電

気抵抗は3k Ω であった。含浸処理された部分のヘイズは5%であった。

【0142】

【表3】

| | 圧縮 | ITO層厚 (μ m) | 含浸物質 | 含浸前 | | 含浸後 | |
|-------|----|---------------------|--------|-------------|-----|---------------|-----|
| | | | | 電気抵抗 | ヘイズ | 電気抵抗 | ヘイズ |
| 実施例21 | 有り | 1.0 | シリコン樹脂 | 4k Ω | 6% | 4k Ω | 2% |
| 実施例22 | 有り | 1.0 | アクリル樹脂 | 4k Ω | 6% | 4k Ω | 4% |
| 実施例23 | 有り | 1.0 | アクリル樹脂 | 4k Ω | 6% | 4k Ω | 4% |
| 比較例5 | 無し | 1.7 | シリコン樹脂 | — | — | 210k Ω | 4% |
| 比較例6 | 無し | 1.7 | アクリル樹脂 | — | — | 340k Ω | 7% |
| 比較例7 | 無し | 1.7 | アクリル樹脂 | — | — | 340k Ω | 7% |
| 実施例24 | 有り | 1.5 | アクリル樹脂 | 3k Ω | 7% | 8k Ω | 5% |

【0143】実施例21～24及び比較例5～7の結果を表3に示す。実施例21～24の導電性フィルムはいずれも、電気抵抗値が低く、ヘイズも小さく優れていた。透明物質の含浸によって、電気抵抗値に悪影響を及ぼすことなく、ヘイズが改良されたことが分かる。実施例21でヘイズの改良度合いが大きかったのは、シリコン樹脂にはシラノール基が存在し、ITOとの親和性が良くより緻密に含浸されたためと考えられる。実施例21～24の導電性フィルムについて、実施例1と同様の90度ピール試験を行ったところ、いずれも塗膜の破壊や剥離はなかった。一方、比較例5～7では、圧縮操作を行っていないので、電気抵抗値が高く導電性フィルムとして不十分な性能であった。

【0144】前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【0145】

【発明の効果】本発明によれば、機能性微粒子を含む塗料を支持体に塗布後、圧縮するという簡便な操作で機能性膜が得られる。本発明による機能性膜は、十分な機械的強度を有すると共に、従来の塗布法におけるバインダー樹脂による弊害が解消され、その結果、目的とする機能がより向上する。

【0146】本発明によれば、導電性塗料を支持体に塗布後、圧縮するという簡便な操作で透明導電膜が得られる。本発明による透明導電膜は、導電性に優れ、透明性にも優れる。さらに、十分な機械的強度を有し、導電膜と支持体との密着性も強固であり、長期間使用することが可能である。

【0147】本発明によれば、導電性塗料を支持体に塗布後、圧縮し、好ましくはその後透明物質を含浸すると

いう簡便な操作で透明導電膜が得られる。本発明による好ましい透明導電膜は、導電性に優れ、透明性にも非常に優れる。さらに、導電膜と支持体との密着性も強固であり、長期間使用することが可能である。

【0148】また、本発明の方法によれば、導電膜の大量積化にも対応でき、装置が簡便で生産性が高く、低コストで透明導電膜を始め各種の機能性膜を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における90度ピール試験を説明するための図である。

【図2】実施例21～24で用いたマスキングフィルムの概略を示す平面図である。

【図3】実施例21～24で作製された本発明の透明導電膜の一例の概略を示す平面図である。

【図4】実施例21～24で作製された本発明の透明導電膜の一例の概略を示す斜視図である。

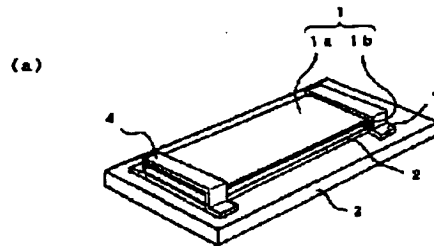
【符号の説明】

- (1) : 導電膜が形成された試験サンプル
- (1b) : 支持体フィルム
- (1a) : 導電膜
- (2) : 両面テープ
- (3) : ステンレス板
- (4) : 固定用セロハンテープ
- (5) : セロハンテープ
- (5a) : セロハンテープ非貼付面
- (6) : 張力計
- (11) : マスキングフィルム
- (11a) : マスキングフィルムの穴
- (12) : 導電性微粒子圧縮層
- (13) : 保護層
- (14) : 支持体フィルム

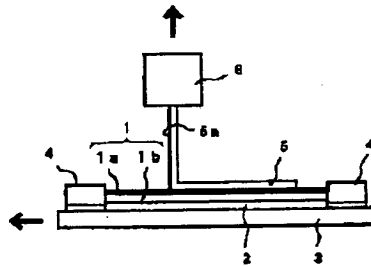
(17)/k

特開 2002-36411

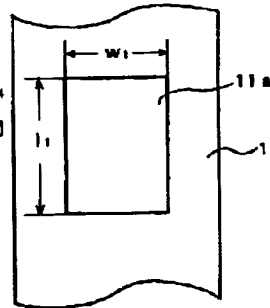
【図1】



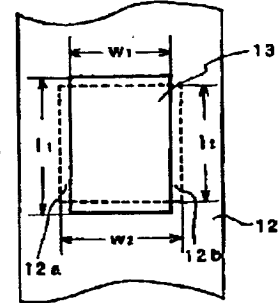
(b)



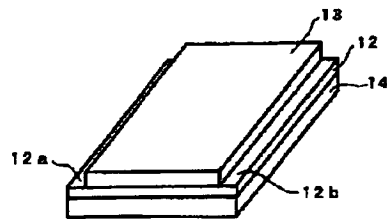
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B 3 2 B 9/00
G 0 2 F 1/15
H 0 1 B 5/14
13/00

識別記号

5 0 5
5 0 3

F I

B 3 2 B 9/00
G 0 2 F 1/15
H 0 1 B 5/14
13/00

フロント (参考)

A
5 0 5
A
5 0 3 B

(18) 17

特開 2002-36411

Fターム(参考) 2K001 BB01 BB16
4D075 BB05Z CA21 CA45 DA04
DB31 DC21 EA02 EC02
4F100 AA25B AA28B AA33B AE01B
AK01A AK42 AT00A BA02
CA21B DE01B EH462 EJ192
EJ422 EJ822 EJ862 GB41
JG01B JG04B JG05B JG06B
JK01 JK06 JL08B JN01B
JND6B JN13B
5G307 FA01 FA02 FB01 FC10
5G323 BA02 BB01 BC03

(10) 18

特開 2002-36411

った。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調べたら2mmであった。この結果から、単位面積当たりに500N/mm²の圧力で圧縮したことになる。

【0091】次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前ATOフィルムを金属ロール間に挟み前記条件で圧縮し、ロールを回転させ5m/分の送り速度で圧縮した。このようにして、圧縮されたATOフィルムを得た。圧縮後のATO塗膜の厚みは1.0μmであった。

【0092】(電気抵抗)導電膜が形成されたフィルムを50mm×50mmの大きさに切断した。対角の位置にある角の2点にテスターをあてて電気抵抗を測定したところ、65kΩであった。

【0093】(90度ピール試験)導電膜の支持体フィルムとの密着性及び導電膜の強度を評価するため、90度ピール試験を行った。図1を参照して説明する。導電膜が形成された試験サンプル(1)における支持体フィルム(1b)の導電膜(1a)が形成された面とは反対側の面に両面テープ(2)を貼った。これを大きさ25mm×100mmに切り出した。試験サンプル(1)をステンレス板(3)に貼った。試験サンプル(1)が剥がれないように、サンプル(1)の両端部(25mm辺)にセロハン粘着テープ(幅12mm、日東電工製、No. 29)(4)を貼った。(図1(a))。

【0094】試験サンプル(1)の導電膜(1a)面にセロハン粘着テープ(幅12mm、日東電工製、No. 29)(5)をサンプル(1)の長辺と平行になるように貼った。セロハンテープ(5)とサンプル(1)との貼付の長さは50mmであった。セロハンテープ(5)の貼付されていない端を張力計(6)に取り付け、セロハンテープ(5)の貼付面と非貼付面(5a)との成す角が90度になるようにセットした。セロハンテープ(5)を、100mm/分の速度で引っ張って剥がした。このときテープ(5)を剥がす速度と試験サンプル(1)を貼り付けたステンレス板(3)が同じ速度で移動するようし、セロハンテープ(5)の非貼付面(5a)と試験サンプル(1)面とが常に90度となるようにした。張力計(6)にて剥がすときに要した力(F)を計測した。(図1(b))。

【0095】試験後、剥がされた導電膜表面とセロハンテープ表面を調べた。両方の表面に粘着剤がある場合は、導電膜が破壊されたのではなく、セロハンテープの粘着剤層が破壊されたこと、すなわち、粘着剤の強度が剥がすときに要した力(F)の値であったということになり、導電塗膜の強度はその値(F)以上となる。

【0096】本試験においては、粘着剤の強度上限が6N/12mmであるため、表1に6N/12mmと表示したものは、上記のように両方の表面に粘着剤がある場合であって、密着性と導電膜の強度が6N/12mm以上であることを表す。これより小さい値の場合は、導電膜表面に粘着剤がなくセロハンテープ表面に導電膜が一

部付着しており、その値において、塗膜厚中で破壊が生じたことを表す。3N/12mm以上の値であれば、実用的レベルである。

【0097】上記90度ピール試験の結果、実施例1では、セロハンテープを剥がすのに6N/12mmの力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は6N/12mm以上であった。

【0098】[実施例2]実施例1において、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力を660N/mmに変更して圧縮した以外は実施例1と同様にして、予備実験を行い、更に圧縮されたATOフィルムを得た。予備実験において、圧縮してロールプレス機を回転させないで、次に圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調べたら1.9mmであり、この結果から、単位面積当たりの圧力は347N/mm²であった。以下の実施例においても同様にして、単位面積当たりの圧力を算出した。圧縮後のATO塗膜の厚みは1.0μmであった。なお、用いた圧縮前ATOフィルムは、実施例1で作成したものと同様のものであり、以下の実施例3～6、比較例1についても同様である。

【0099】圧縮されたATOフィルムの電気抵抗は75kΩであった。90度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに6N/12mmの力を要した。ピール試験後の塗膜表面を調べたところ、セロハンテープの粘着剤が付着していた。剥がしたセロハンテープの粘着面を調べたところ、粘着性があった。従って、塗膜の強度は6N/12mm以上であった。

【0100】[実施例3～6]実施例1において、圧縮圧力をそれぞれ表1に示す値に変更して圧縮した以外は実施例1と同様にして、圧縮されたATOフィルムを得た。電気抵抗を測定し、90度ピール試験を行った。

【0101】[比較例1]実施例1において、圧縮を行わなかった。すなわち、実施例1の圧縮前ATOフィルムにつき、物性試験を行った。圧縮処理されていないATOフィルムの電気抵抗は4500kΩであった。90度ピール試験の結果、セロハンテープを剥がすのに0.8N/12mmの力を要した。

【0102】

[表1]